



12

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09D 17/00, C09C 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/11199 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1993 (10.06.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02683 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1992 (21.11.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 39 993.5 4. Dezember 1991 (04.12.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, Postfach 41 19, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HERGET, Gerhard [DE/DE]; Magdeburger Straße 8, D-6105 Ober Ramstadt (DE). STAHLCKER, Otto [DE/DE]; Frankfurter Landstraße 36, D-6100 Darmstadt (DE). KIESER, Manfred [DE/DE]; Händelstraße 39, D-6100 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CS, FI, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PIGMENT COMPOSITION (54) Bezeichnung: PIGMENTZUBEREITUNG (57) Abstract A homogeneous, non-dusting pigment composition contains at least 70 % by weight of one or several platelike pigments; 1-30 % by weight water; 0.1-20 % by weight of an anti-dehydrating agent and less than 1.00 % by weight of one or several preservatives. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft eine nichtstaubende, homogene Pigmentzubereitung, enthaltend: mindestens 70 Gew. % eines oder mehrerer plättchenförmiger Pigmente, 1-30 Gew. % Wasser, 0,1-20 Gew. % eines Feuchthaltemittels und weniger als 1,00 Gew. % eines oder mehrerer Konservierungsmittel.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

1

5

Pigmentzubereitung

Die Erfindung betrifft eine nichtstaubende, homogene Pigmentzubereitung.

10 In technischen Prozessen werden Pigmente vielfach nicht als Pulver eingesetzt, da diese stauben, was zu erhöhten Anforderungen im Hinblick auf die Arbeitsplatzsicherheit führt. Weiterhin wird bei der Einbringung von Pulvern in Kunststoffe, Basislacksysteme etc. vielfach eine Agglomeration des
15 Pigmentpulvers beobachtet und eine homogene Verteilung des Pigments in der jeweiligen Matrix ist nur schwer oder aber gar nicht zu erreichen.

Anstelle des Pigmentpulvers werden nicht staubende Pigmentzubereitungen verwendet. Die Komponenten der Zubereitung
20 sollten dabei so gewählt sein, daß die Zubereitung möglichst gut auf die anderen Komponenten des jeweiligen Beschichtungssystem abgestimmt ist und sich nach der Einbringung z.B. leicht homogen verteilt.

25

Wäßrige Pigmentzubereitungen, die schon immer z.B. für Kosmetika benötigt wurden, werden aus Umweltschutzgründen zunehmend auch für andere Applikationen, etwa für die Herstellung von Wasserlacken etc., bedeutsam.

30

2

Neben einer guten Kompatibilität mit den weiteren Bestandteilen des Beschichtungssystems müssen Pigmentzubereitungen eine hohe Stabilität aufweisen, d.h. sie dürfen nicht zur Phasenseparation neigen. Diese Forderung ist besonders wichtig bei Pigmentzubereitungen auf der Basis plättchenförmiger Pigmente, da diese auf Grund ihrer Struktur bei der Phasenseparation zum "Zusammenbacken" neigen und nur schwer wieder aufgerührt werden können und da das Entmischungsphänomen in besonders ausgeprägter Form in Pigmentzubereitungen auftritt, welche plättchenförmige Pigmente erhalten. So weist z.B. eine wäßrige Pigmentzubereitung, welche durch Anteigen eines Pulvers aus plättchenförmigen Perlglanzpigmenten mit Wasser erhalten wird, eine unzureichende Stabilität auf.

Die bisher zur Verwendung in wäßrigen Beschichtungssystemen entwickelten Pigmentzubereitungen auf der Basis plättchenförmiger Pigmente genügen den beschriebenen Anforderungen nur unzureichend.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher in der Bereitstellung von Pigmentzubereitungen auf der Basis plättchenförmiger Pigmente, welche

- * in wäßrigen Beschichtungssystemen verwendet werden können,
- * eine hohe Stabilität aufweisen, und
- * durch eine hohe Kompatibilität mit den übrigen Komponenten des Beschichtungssystems gekennzeichnet sind.

30

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Präparationen gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind somit nichtstaubende, homogene
5 Pigmentzubereitungen zur Anwendung in wäßrigen Beschichtungs-
systemen, welche

- mindestens 70 Gew.% eines oder mehrerer plättchenförmiger Pigmente,
 - 10 - 1-30 Gew.% Wasser,
 - 0,1-20 Gew.% eines Feuchthaltemittels und
 - weniger als 1,00 Gew.% eines oder mehrerer Konservierungsmittel
- 15 enthalten.

Als Plättchenförmige Pigmente werden vorzugsweise Interferen-
rentpigmente auf der Basis plättchenförmiger, transparenter
oder semitransparenter Substrate aus z.B. Schichtsilikaten
20 wie etwa Glimmer, Talkum, Kaolin, aus Glas oder anderen
silikatischen Materialien verwendet, welche mit einer oder
mehreren Schichten aus mindestens einem Metalloxid bzw.
-oxidhydrat überzogen sind. Dabei enthält zumindestens eine
dieser Schichten vorzugsweise ein oder mehrere hochbrechende
25 Metalloxide bzw. -oxidhydrate, welche aus der folgenden
Gruppe ausgewählt sind:

Titanoxid, Zinnoxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Eisenoxid,
Chromoxid, Nickeloxid, Cobaltoxid bzw. die entsprechenden
30 Oxidhydrate

Weiterhin können auch plättchenförmige Metalloxide wie z.B. plättchenförmiges Eisenoxid oder Wismutoxychlorid in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingesetzt werden.

- 5 Als plättchenförmige Pigmente können auch Metallplättchen benutzt werden, die unbeschichtet sein können oder auch mit einer oder mehreren Metalloxidschichten bedeckt sein können; bevorzugt sind z.B. Al-, Cr-, Fe-, Au-, Ag- und Stahlplättchen. Sollen korrosionsanfällige Metallplättchen wie
10 z.B. Al-, Fe- oder Stahlplättchen unbeschichtet eingesetzt werden, werden sie vorzugsweise mit einer schützenden Polymerschicht überzogen.

- 15 Diese plättchenförmigen Pigmente sind bekannt und sie sind größtenteils kommerziell erhältlich und/oder sie können nach dem Fachmann bekannten Standardverfahren hergestellt werden. Interferenzpigmente auf der Basis transparenter oder semitransparenter plättchenförmiger Substrate (Perlglanzpigmente) sind z.B. beschrieben in den deutschen Patenten und Patentan-
20 meldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602 und 32 35 017.

- 25 Die erfindungsgemäßen Pigmente können ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente enthalten; vielfach können durch die Verwendung von mindestens zwei verschiedenen Pigmenten besondere Effekte erzielt werden. Der Massenanteil der plättchenförmigen Pigmente an den erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen beträgt nicht weniger als 70 Gew.% und insbesondere
30 mindestens 80 Gew.%; besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen mit einem Pigment-Massenanteil von mehr als 85 Gew.%.

Es wurde nun gefunden, daß nichtstaubende, homogene Farbmittelzubereitungen erhalten werden, wenn die plättchenförmigen Pigmente mit Wasser und mit einem Feuchthaltemittel versetzt werden.

5

Das Feuchthaltemittel besteht vorzugsweise aus einer oder mehreren Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der folgende Verbindungen umfassenden Gruppe:

10 Glycerin, substituierte Glycerine, Sorbit, Polyethylen-
glykole, Polyvinylpyrrolidone und Polypropylenglycole

Diese Aufzählung soll die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Neben den aufgezählten Verbindungen können auch
15 noch weitere Substanzen, insbesondere Polyhydroxyverbindungen, verwendet werden.

Ganz besonders bevorzugte Feuchthaltemittel enthalten Glycerin, substituierte Glycerine und/oder Sorbit.

20

Die durch den gleichzeitigen Zusatz von Wasser und einem Feuchthaltemittel zu den plättchenförmigen Pigmenten erhaltenen Farbmittelzubereitungen weisen eine hohe Stabilität auf und eine Phasenseparation wird auch nach Standzeiten von mehr
25 als einigen Monaten und mehr nicht beobachtet. Im Unterschied dazu sind herkömmliche, wäßrige Farbmittelzubereitungen, bei denen zu den plättchenförmigen Pigmenten lediglich Wasser zugesetzt wird, deutlich instabiler und weisen bereits nach einigen Tagen bis wenigen Wochen eine deutliche Phasenseparation auf, wobei sich das Wasser i.a. in Richtung zum Boden
30 des Vorratsbehältnis ansammelt.

Der Massenanteil des Feuchthaltemittels an der erfindungs-
gemäßen Pigmentzubereitung beträgt zwischen 0,1-20 Gew.% und
insbesondere zwischen 0,5 und 15 Gew.%. Der Wasseranteil
liegt zwischen 1 und 30 Gew.% und insbesondere zwischen 2,5
5 und 25 Gew.%.

Es wurde gefunden, daß das Verhältnis aus den Massenanteilen
von Wasser und Feuchthaltemittel in einem weiten Bereich
variiert werden kann, ohne die Stabilität der erfindungs-
10 gemäßen Pigmentzubereitung zu beeinträchtigen, solange nur
die Summe der Massenanteile von Wasser und dem Feuchthalte-
mittel zwischen 1 und 30 Gew.%. Pigmentzubereitungen, bei
denen die Summe dieser Massenanteile nicht kleiner ist als
5 % und insbesondere mindestens 7,5 % beträgt, weisen in der
15 Regel besonders günstige Eigenschaften auf; dabei beträgt der
Massenanteil des Feuchthaltemittels ganz besonders bevorzugt
nicht weniger als 5 %, da die nichtstaubende Ausrüstung der
erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen dann i.a. besonders
ausgeprägt ist. Die Summe der Massenprozente von Wasser und
20 Feuchthaltemittel werden vorzugsweise so niedrig gewählt, daß
die Pigmentpräparation keine kontinuierliche flüssige Phase
aufweist.

Es wurde beobachtet, daß Pigmentzubereitungen, enthaltend
25 plättchenförmige Pigmente, Wasser und ein Feuchthaltemittel
insbesondere bei längerer Lagerung und/oder bei höheren
Wasseranteilen und/oder insbesondere bei einer Kontamination
mit organischem Material zur Keimbildung neigen, wodurch die
Verwendung derartiger Pigmentzubereitungen für wichtige
30 Applikationsbereiche, wie z.B. die Verwendung in kosmetischen
Präparaten, in Druckfarben für Lebensmittelverpackungen oder
auch weiteren Bereichen, stark eingeschränkt ist.

7

Es wurde nun gefunden, daß durch den Zusatz einer geringen Menge eines oder mehrerer Konservierungsmittels die Keimbildungstendenz stark unterdrückt wird, ohne daß die anderen vorteilhaften Eigenschaften der Pigmentzubereitungen, u.z. insbesondere deren Stabilität, nachteilig beeinflußt wird.

Der Massenanteil des oder der Konservierungsmittel an der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung ist kleiner als 1,00 Gew.% und beträgt insbesondere zwischen 0,005 und 0,25 Gew.%.

Das bzw. die Konservierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus der folgenden Gruppe von Konservierungsmitteln:

Sorbinsäure, Benzoessäure, PHB-Ester, Ameisensäure, Propionsäure

Diese Liste besonders geeigneter Konservierungsmittel soll die Erfindung lediglich erläutern und nicht begrenzen. Daneben können auch weitere Konservierungsmittel verwendet werden, die z.B. ausgewählt werden können aus den in Lackrostofftabellen, 1987, Hannover, Curt V. Verlag angegebenen Konservierungsmitteln.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen erfolgt einfach dadurch, daß zu dem bzw. den plättchenförmigen Pigmenten Wasser, das Feuchthaltemittel und die Konservierungskomponente hinzugegeben werden, und daß diese Mischung in einem Mischgerät, insbesondere einem Pulvermischgerät, schonend homogenisiert wird. Dabei hat es sich als

30

vorteilhaft herausgestellt, das Feuchthaltemittel sowie das Wasser nicht auf ein Mal, sondern unter Rühren kontinuierlich hinzuzugeben. Die Konservierungskomponente wird in der Regel im Wasser gelöst, und das Feuchthaltemittel und das Wasser
5 können getrennt oder auch als Mischung zugegeben werden. Die Zugabe über eine Sprüheinrichtung ist von Vorteil.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich

- 10 * durch eine gute Kompatibilität mit den übrigen Komponenten wäßriger Beschichtungssysteme
- * durch Staubfreiheit
- * durch eine hohe Stabilität
- * eine gute Verarbeitbarkeit und
- 15 * keine oder nur eine sehr geringe Keimbildungsneigung auf

und sie sind herkömmlichen Pigmentzubereitungen deutlich überlegen.

20 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können für vielfältige Anwendungen verwendet werden. Bevorzugt werden sie in wäßrigen Beschichtungssystemen aus den Bereichen Druck, Lack und Kosmetik eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die Pigmentzubereitungen zur Herstellung von Kosmetika und zum
25 Bedrucken von Lebensmittelpackungen und Textilien verwendet. Ein weiteres wichtiges Applikationsgebiet sind daneben auch Wasserlacke.

30 Den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen kommt somit eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung zu.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

5

Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 550 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Eisen(III)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

Beispiel 2

15

Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 300 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Eisen(III)-oxid und Titan(IV)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

Beispiel 3

25

Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 320 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Eisen(III)-oxid und Titan(IV)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

Beispiel 4

5 Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 163 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Titan(IV)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

10

Beispiel 5

15 Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 120 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Titan(IV)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

20

Beispiel 6

25 Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 100 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Titan(IV)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

30

11

Beispiel 7

5 Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 103 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Zinn(IV)-oxid und Titan(IV)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

10

Beispiel 8

15 Eine Pigmentzubereitung, enthaltend 9 kg des plättchenförmigen Perlglanzpigments Iriodin® 123 (Handelsprodukt der Fa. E. Merck, Darmstadt; mit Zinn(IV)-oxid und Titan(IV)-oxid beschichteter Glimmer), 100 g Glycerin, 1 g Kaliumsorbat, 0,3 g Propyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (PHB-Ester) und 900 g destilliertes Wasser, staubt nicht, weist eine hohe Stabilität auf und zeigt keine Tendenz zur Keimbildung.

20

25

30

12

5

Patentansprüche

1. Nichtstaubende, homogene Pigmentzubereitung, enthaltend
- mindestens 70 Gew.% eines oder mehrerer plättchen-
 - 10 förmiger Pigmente,
 - 1-30 Gew.% Wasser,
 - 0,1 - 20 Gew.% eines Feuchthaltemittels und
 - weniger als 1,00 Gew.% eines oder mehrerer Konservie-
 - 15 rungsmittel.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, wobei die Summe aus dem Massenanteil von Wasser und dem Massenanteil des Feuchthaltemittels zwischen 1 und 30 Gew.% beträgt.
- 20 3. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Feuchthaltemittel eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Glycerin, substituierte Glycerine, Sorbit, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone und/oder Polypropylenglykole umfassenden Gruppe, enthält.
- 25 4. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1-3, wobei das Konservierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Sorbinsäure, Benzoesäure, PHB-Ester, Ameisensäure und/oder Propionsäure umfassenden Gruppe,
- 30 enthält.

13

5. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem plättchenförmigen Pigment Wasser, das Feuchthaltemittel sowie das Konservierungsmittel zugegeben werden, und daß die Mischung in einem Pulvermischgerät schonend homogenisiert wird.

5

6. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1-4 in einem wäßrigen Beschichtungssystem.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵: C09D 17/00; C09C 1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵: C 09 D; C 09 C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR, A, 2 146 484 (AMERICAN CYANAMID CO.) 2 March 1973	
A	FR, A, 2 354 300 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 6 January 1978	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, No. 155 (C-029) 29 October 1980 & JP, A, 55 099 975 (PENDEL K.K.) 30 July 1980 see abstract	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 1993 (16.03.93)

Date of mailing of the international search report

2 April 1993 (02.04.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202683
SA 66858

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/03/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2146484	02-03-73	AU-B- 464210	21-08-75
		AU-A- 4406972	03-01-74
		CA-A- 970105	01-07-75
		DE-A- 2233517	01-02-73
		GB-A- 1400067	09-07-75
		NL-A- 7209147	23-01-73
		US-A- 3758322	11-09-73
FR-A-2354300	06-01-78	JP-C- 1140912	24-03-83
		JP-A- 52149282	12-12-77
		JP-B- 57034229	21-07-82
		AT-B- 371090	25-05-83
		CA-A- 1065903	06-11-79
		DE-A, B, C 2726036	22-12-77
		GB-A- 1576634	08-10-80
		SE-B- 426692	07-02-83
		SE-A- 7706597	09-12-77
		US-A- 4138270	06-02-79

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02683

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C09D17/00; C09C1/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5

C09D ; C09C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN**⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	FR,A,2 146 484 (AMERICAN CYANAMID CO.) 2. März 1973 ---	
A	FR,A,2 354 300 (ASAHI KASEI KOGYO K. K.) 6. Januar 1978 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 155 (C-029)29. Oktober 1980 & JP,A,55 099 975 (PENTEL K. K.) 30. Juli 1980 siehe Zusammenfassung -----	

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16.MÄRZ 1993	02.04.93
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	VAN BELLINGEN I.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202683
SA 66858

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/03/93.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/03/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2146484	02-03-73	AU-B- 464210	21-08-75
		AU-A- 4406972	03-01-74
		CA-A- 970105	01-07-75
		DE-A- 2233517	01-02-73
		GB-A- 1400067	09-07-75
		NL-A- 7209147	23-01-73
		US-A- 3758322	11-09-73
FR-A-2354300	06-01-78	JP-C- 1140912	24-03-83
		JP-A- 52149282	12-12-77
		JP-B- 57034229	21-07-82
		AT-B- 371090	25-05-83
		CA-A- 1065903	06-11-79
		DE-A, B, C 2726036	22-12-77
		GB-A- 1576634	08-10-80
		SE-B- 426692	07-02-83
		SE-A- 7706597	09-12-77
		US-A- 4138270	06-02-79

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82